

PRODUCTION OF INDOLE

Patent number: JP61151171
Publication date: 1986-07-09
Inventor: YAMAUCHI ATSURO; IGUCHI SEIYA; ONO YUZO; KIMURA HIROSHI; MORITA SATOSHI
Applicant: MITSUI TOATSU CHEMICALS
Classification:
- international: C07D209/08; C07D209/00; (IPC1-7): C07D209/08
- european: C07D209/08
Application number: JP19840272748 19841226
Priority number(s): JP19840272748 19841226

Also published as:

 EP0187501 (A)
 US4732654 (A)
 EP0187501 (B)

Report a data error here

Abstract of JP61151171

PURPOSE:To obtain high-purity indole by a simple process, by subjecting aniline and ethylene glycol to gaseous-phase contact reaction in the presence of a catalyst, separating and removing previously a high-boiling impurity, etc. from the prepared reaction product, and carrying out rectification. **CONSTITUTION:**Aniline which is previously vaporized by an evaporator is brought into contact with ethylene glycol in the presence of a solid acid catalyst or a metallic catalyst (supported on a carrier) at 0.01-10hr¹⁰ liquid space velocity (LHSV) at 200-600 deg.C at 1.1×10^{-5} to 1.0×10^{-7} Pa pressure to give a reaction product, from which a high-boiling impurity and a nonvolatile substance are separated and removed, and rectification is carried out to give high-purity indole. **EFFECT:**In rectification of indole, a high-boiling impurity and a nonvolatile substance which remain in a rectification column after distillation of aniline and produce aniline gradually by thermal decomposition are previously removed, so occurrence of aniline is prevented, and purification is easily carried out. **USE:**An industrial raw material for perfume, dye, etc., a raw material for synthesizing amino acid, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-151171

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)7月9日

C 07 D 209/08

7306-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑰ 発明の名称 インドールの製造方法

⑱ 特 願 昭59-272748

⑲ 出 願 昭59(1984)12月26日

⑳ 発 明 者	山 内	淳 良	神奈川県中郡二宮町3-25-7
㉑ 発 明 者	井 口	征 也	三鷹市上連雀4-21-7
㉒ 発 明 者	小 野	有 三	高石市綾園2-14-1-43
㉓ 発 明 者	木 村	弘	鎌倉市長谷4-1-28
㉔ 発 明 者	森 田	聡	横須賀市久里浜7-13-9
㉕ 出 願 人	三井東圧化学株式会社		東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

インドールの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) アニリンとエチレングリコールを触媒の存在下で反応させてインドールを製造する方法に於いて、予め高沸点不純物及び不揮発生物質を分離除去した後、精溜に依り高純度インドールを得る事を特徴とするインドールの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アニリンとエチレングリコールからインドールを製造する方法に関する。

(従来の技術)

インドールは香料、染料等広く化学工業原料として使用され、特に近年、アミノ酸の合成原料として注目されている。従来、インドールは高価な原料を用い、或いは、長く煩雑な工程を経て製造されていた。然し乍ら、最近に至り、安価な原料

を用い、且つ簡単な工程でインドールを製造する方法としてアニリンとエチレングリコールの気相接触反応が見出された。

反応に供する触媒としては、各種の固体濃触媒や金属触媒が提案されている。此の気相接触反応の主反応生成物は勿論インドールであるが、インドール以外にも少量ではあるが多様な化合物が副反応の結果生成する。而も、収率良くインドールを得る為には、反応系に大過剰のアニリンを存在させる必要がある事が知られている。従って、此の方法で工業的にインドールを製造する場合には、得られる反応混合物中に含まれる多量のアニリンを分離回収し、反応原料として再使用すると共に、蒸溜等の方法に依り精製しなければ化学工業原料として十分な純度のインドールを得る事が出来ない。此の分離精製を工業的に実施する方法としては蒸溜が一般的であろう。

(発明が解決しようとする問題点)

然し乍ら、常法に従って蒸溜に依るアニリンの回収、インドールの精製を行った場合、化学工業

原料として十分な純度の製品インドールを得る事が困難であると言う問題を生ずる。即ち、アニリンとインドールの気液平衡関係から予想される量より遙かに多量に製品インドール中に混入し、精溜塔の還流比或いは理論段数を増しても低減する事は出来ない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、此の様な困難な問題を回避し高純度のインドールを製造する方法について鋭意検討した結果、インドール中に混入するアニリンの大部分はインドールの精溜に当って塔底附近の苛酷な条件下で、高沸点不純物及び不揮発性物質の熱分解の結果生ずるものであり、此の高沸点不純物及び不揮発性物質を予め分離除去した後に、インドールの精溜を行う事が品質の良い製品インドールを得る為に極めて有効である事を見出し本発明の方法に至った。此処に、高沸点不純物とは其の蒸気圧が低く、通常の工業的な蒸溜操作に於いて容易に気化出来ない様な不純物を言う。

即ち、本発明はアニリンとエチレングリコール

を触媒の存在下で反応させてインドールを製造する方法に於いて、予め高沸点不純物及び不揮発性物質を分離除去した後に、精溜に依り高純度インドールを得る事を特徴とするインドールの製造方法である。

此の様に熱分解してアニリンを発生する高沸点不純物及び不揮発性物質を具体的に指摘する事は出来ない。然し乍ら、例えばエチリデンアニリンは容易に二量化して α 、 γ -ジアニリノ- α -ブチレンを生成し、此の化合物は加熱すればキナリジンを与える事が知られており、此の場合、化学量論的にもアニリンが生成する事は十分に考えられる。然るに、還元雰囲気下の反応条件に於いて、原料のエチレングリコールが還元されてアセトアルデヒドを生じ、此れがアニリンと反応してシッフ塩基であるエチリデンアニリンを生成する可能性は否定出来ない。本発明に係わる高沸点不純物及び不揮発性物質は此れと類似の化合物であると考えられる。

本発明の対象となるインドールの製造方法は、

固体酸触媒や金属触媒の存在下、アニリンとエチレングリコールを気相で反応させる方法である。此の方法に於いて使用される触媒の中、固体酸触媒としては、(1) Si、Al、B、Sb、Bi、Sn、Pb、Ga、Ti、Zr、Be、Mg、Y、Cu、Ag、Zn、Cd 及びランタナイド元素から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物又は水酸化物(以下、触媒物質(1)と称する)を含有する触媒、例えば、 CdO 、 ZnO 、 PbO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 、 SiO_2 、 CaO 、 SiO_2 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 SrO 、 SiO_2 、 CdO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CdO 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 SiO_2 、 Bi_2O_3 、 BeO 、 SiO_2 、 Ga_2O_3 、 SiO_2 、 La_2O_3 、 SiO_2 、 Ce_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 、 AgO 、 SiO_2 、 MgO 、 CuO 等を挙げる事が出来る。又、(2) Pd、Pt、Cr、Fe、Ni、Co、Zn、Mo、Cd 及び W から選ばれた少なくとも1種の元素の硫化物又はセレン化物(以下、触媒物質(2)と称する)を含有する触媒、例えば PdS 、 PtS 、 CrS 、 FeS 、 NiS 、 CoS 、 ZnS 、 MoS_2 、 CdS 、 WS_2 、 ZnSe 、 CdSe 等を挙げる事が出来る。又、(3) Fe、Ti、Ca、Mn、Bi、St、Y、Al、Zn、Cd、Ni、Mg、Zn、Be、Co、

~~Ca~~ 及びランタナイド元素から選ばれた少なくとも1種の元素の無機塩、即ちハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩、ピロ磷酸塩、磷酸トリブデン酸塩、珪タングステン酸塩(以下、触媒物質(3)と称する)を含有する触媒、例えば、硫酸第二鉄、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マンガン、硫酸ビスマス、硫酸ストロンチウム、硫酸イットリウム、臭化カドミウム、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸ニッケル、塩化カドミウム、硫酸マグネシウム、硫酸インジウム、硫酸ベリリウム、硝酸カドミウム、硫酸コバルト、硫酸アルミニウム亜鉛、塩化マグネシウム、硫酸カドミウム、磷酸カドミウム等を挙げる事が出来る。

更に、金属触媒としては、Cu、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Fe、Zr、Os、Ru 及び Rh から選ばれた少なくとも1種の元素(以下、触媒物質(4)と称する)を含有する触媒を挙げる事が出来る。

前記の各触媒物質の群の中で、最も好ましく用いられるものとして、触媒物質(1)の群では、 SiO_2 、 ZnO 、 AgO 、触媒物質(2)の群では、硫化カドミウ

ムが、触媒物質(3)の群では、硫酸カドミウムが、又、触媒物質(4)の群では比表面積の大きな担体に担持したAgが挙げられる。

此れらの触媒は、公知の任意の方法に依り製造する事が出来る。即ち、触媒物質(1)は、触媒構成元素の水可溶性塩を加水分解して水酸化物とし、得られたゲルを乾燥、焼成する方法、又は、易分解性塩を空气中で熱分解する方法等に依り製造する事が出来る。

触媒物質(2)は、触媒構成元素の水可溶性塩に硫酸ナトリウム又はセレン化カリウムを加える方法、又は、触媒構成元素又は其の塩を硫化水素ガス又はセレン化水素ガスと接触させる方法等に依り製造する事が出来る。

更に、金属触媒である触媒物質(4)は、触媒構成元素の塩、水酸化物又は酸化物を水素、ホルマリン、蟻酸、亜磷酸、ヒドラジン等の還元剤で還元する方法等に依り製造出来る。

此れらの固体酸触媒又は金属触媒は前記の触媒物質(1)、(2)、(3)、(4)を夫々単独、或いは2種以上

範囲であり、予め蒸発器にて気化させた後、反応装置に導入する。又、其の際に、水蒸気、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、窒素、ネオン、アルゴン等をキャリアガスとして同伴させても良い。就中、水蒸気、水素、一酸化炭素は触媒寿命を増大させる為好ましい。

反応温度は200~600℃の範囲、好ましくは250~500℃の範囲である。

反応圧力は、標準大気圧以上、反応温度に於いて原料或いは反応混合物中に含まれる成分が凝縮相を形成する圧力以下の任意の圧力を選ぶ事が出来るが、実用的には、 $1.1 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^7$ Paの範囲が好ましく、 $2.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^6$ Paの範囲がより好ましい。

本発明の方法は、上述のインドール合成反応に於いて得られる反応混合物を蒸溜操作に依って分離精製して製品インドールを得るに当り、製品インドールの精溜に先立って、予め、単蒸溜等によって高沸点不純物及び不揮発性物質を除去する事に依って、製品インドールの純度を高めるもので

混合したもの、又は其れらを担体に担持したものであっても良い。担体としては、一般に使用されているものが何れも使用出来るが、通常、珪藻土、軽石、チタニア、シリカーアルミナ、アルミナ、マグネシア、シリカゲル、活性炭、活性白土、石綿等が用いられる。此れらの担体に前記触媒物質を常法に依り担持させて担持触媒を調製する。

前記触媒物質の担体に対する担持量は特に制限はなく、通常、担体に応じた適当量、例えば1~50%の前記触媒物質を担持させて良い。

本発明のインドールの製造方法に於いてアニリンとエチレングリコールとの反応は前記の触媒の存在下、気相で実施されるが、固定層、流動層又は移動層反応装置の何れでも良い。

反応装置に導入するアニリンとエチレングリコールは、アニリン1モルに対してエチレングリコール0.01~5モルの範囲、好ましくは0.05~1モルの範囲である。

原料であるアニリンとエチレングリコールの導入量は液空間速度(LHSV)で、0.01~10 hr⁻¹の

ある。

本発明の高沸点不純物及び不揮発性物質の除去は製品インドールの精溜に先立って行われさえすれば、アニリンの回収工程等他の工程との順序は如何様であっても良い。此の高沸点不純物及び不揮発性物質の除去には単蒸溜或いはフラッシュ蒸溜が一般的であるが、水蒸気蒸溜或いは精溜等に依っても良い。又、此れらの操作は回分式、連続式の何れであっても差支なく、此れに用いる蒸発装置としては、ジャケット式蒸発、薄膜蒸発器、サーモサイフォン型蒸発器、ケトル型蒸発器或いは強制循環型蒸発器等其の形式を問わない。操作圧力については、アニリン、インドール等取り扱う各成分の蒸気圧及び使用する熱媒体の温度を勘案して選定すれば良く、0.1~760 Torr、好ましくは、1~100 Torrの範囲である。

(作用および発明の効果)

本発明の方法に依れば、インドールの精溜に際し、アニリンの溜去が終了した後にも精溜塔中において、熱分解して徐々にアニリンを発生する様

な高沸点不純物及び不揮発性物質は予め分離除去されているので、最早、アニリンがインドール溜分に混入する事はなく、純度の高い製品インドールを得る事が出来る。

(実施例)

以下、実施例及び比較例に依り本発明の方法及び効果について更に具体的に説明する。

実施例 1

内径25mmのステンレス鋼製反応管に、粒径3～4mmの触媒500mlを充填して反応に供した。触媒は粉末状の硫化カドミウムを圧縮成形したものである。7kg/cm²の加圧下に、水素ガスを2l/minで反応管に供給し、触媒層の温度を室温から徐々に350℃迄上昇せしめ、350℃に保持した。次いで、アニリンと33%エチレングリコール水溶液を234g/hr、48g/hrで混合、気化させた後、反応管に供給して反応を開始した。反応管を出るガスを常圧迄減圧し常温迄冷却して得られる凝縮液を捕集し二相分離した後、有機相を供試サンプルとした。此の有機相中のインドールは9.1%であった。

内容積2000mlの蒸留釜、内径35mm、高さ300mmの3mmディクソンパッキングの充填層、凝縮器及び還流液のスプリッターより成るガラス製の蒸留装置に上記の有機相を仕込み、操作圧力70Torr、還流比0.2の条件で回分蒸留を繰り返してアニリンを回収した。此の時得られた釜残は28.5%のアニリン及び63.1%のインドールを含有し、此れを以下の試験に供した。

此のアニリン回収後の釜残2050gをガラス製のロータリー・エバポレーターに仕込んで、操作圧力5.0Torr、油浴温度150℃の条件で単蒸留を行った。揮発分は凝縮器に於いて捕集したが、得られた凝縮液量は1910gで、其の組成はアニリン30.1%、インドール67.1%であった。

此の凝縮液を上記のアニリン回収に使用したものと同一の蒸留装置に仕込んで、操作圧力3.0Torr、還流比4.0の条件で回分蒸留を行って表-1に示す各溜分を得たが、インドール溜分の純度は極めて高いものであり、化学工業原料として十分な品質である。

実施例 2

内径13mm、長さ515mmのガラス製濡れ壁式薄膜蒸発器を用いて、実施例1で得られたアニリン回収後の釜残を原料に用いて、連続試験を行った。原料を200cc/hrで、上述の薄膜蒸発器の内壁にそって流下させた。外壁温度は熱媒を用いて一定に加熱した。熱媒温度は160℃の一定温度とし、5Torrの減圧下で実施した。揮発分は凝縮器に於いて捕集した。不揮発成分として得られた出液中に、供給原料インドールに対して0.5%のインドールが含まれていた。得られた凝縮液のうち2028gを用いて、インドールの精製を実施例1と同様の方法で実施した。得られたインドール溜分の純度は極めて高く、化学工業原料として十分な品質である。

表 - 1

溜分 番号	重量 (g)	組 成 (重量%)		
		アニリン	インドール	其の他
1	263	99.9	痕跡	0.1
2	198	99.7	痕跡	0.3
3	126	68.6	23.5	7.9
4	180	0.4	96.7	2.9
5	296	痕跡	99.3	0.7
6	346	0.0	99.7	0.3
7	401	0.0	98.5	1.5
釜残	59	0.0	42.5	57.5
合計	1869	29.3	67.6	3.1

表 - 2

溜分 番号	重 量 (g)	組 成 (重量%)		
		アニリン	インドール	其 の 他
1	303	99.9	痕 跡	0.1
2	210	99.7	痕 跡	0.3
3	159	55.0	36.8	8.2
4	191	0.1	95.4	4.5
5	315	0.0	99.3	0.7
6	431	0.0	99.8	0.2
7	329	0.0	98.4	1.6
釜 残	65	0.0	44.9	55.1
合計	2003	29.9	66.7	3.4

全く同一の蒸溜装置及び操作条件の回分蒸溜に供した。

得られた各溜分の組成は表-3に示した通りである。何れの溜分にもかなりの量のアニリンが混入しており、就中、釜残中にも少量ではあるがアニリンが検出される事は注目に値する。此の様な現象はアニリンの蒸気圧からは全く考えられず、蒸溜釜中に残った高沸点不純物及び不揮発性物質の熱分解の結果アニリンが生成している事を示唆するものであろう。

特 許 出 願 人

三井東圧化学株式会社

比較例 1

実施例1で得られたアニリン回収後の釜残の一部2000gを、其の中の高沸点不純物及び不揮発性物質を分離除去する事なく、直接、実施例1と

表 - 3

溜分 番号	重 量 (g)	組 成 (重量%)		
		アニリン	インドール	其 の 他
1	296	99.9	痕 跡	0.1
2	146	99.8	痕 跡	0.2
3	166	54.3	39.6	6.1
4	210	4.1	94.3	1.6
5	276	1.8	98.1	0.6
6	370	0.7	98.5	0.8
7	324	0.4	97.9	1.7
釜 残	180	0.1	13.1	86.8
合計	1968	27.6	62.0	9.2